

НАПРАВЛЕНИЯ ИННОВАЦИОННОГО РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Карасик Т.Л.

Национальная металлургическая академия Украины,
г. Днепропетровск
karasiktl@rambler.ru

ВЯЗКОСТЬ И СТРУКТУРА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Исследовали многокомпонентные силикатные стекла, содержащие оксид алюминия, щелочные и щелочноземельные оксиды, а также оксиды с переменной валентностью.

Оксид кремния существует в стекле в форме тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ разных видов, которые должны обладать разными свойствами, в зависимости от того, в каком количестве находятся в стекле компоненты Me_2O и MeO , поскольку мостиковый кислород отличается по свойствам от немостикового кислорода. Другими словами, свойства $[\text{SiO}_4]$ тетраэдров должны зависеть в первую очередь от степени связности кремнекислородного каркаса, характеризуемой коэффициентом Аппена f_{Si} , согласно которому стекла могут образовываться при $f_{\text{Si}} = 0,286\text{--}0,400$.

Расчетные значения коэффициента f_{Si} для исследуемых стекол составляют $0,314\text{--}0,358$, и все они могут образовывать стеклообразную структуру. По мере уменьшения коэффициента f_{Si} уменьшается и степень связности кремнекислородного каркаса. Приблизительно одинаковое содержание SiO_2 предполагает и одинаковую степень связности, с увеличением содержания SiO_2 растет и величина коэффициента f_{Si} . Увеличение содержания в стеклах Na_2O , K_2O , MgO и CaO ведет к изменению характера кремнекислородного скелета стекла, т. е. к укорочению междоузльной связи Si-O. Ослабление связей ведет к уменьшению коэффициента f_{Si} .

Вязкость силикатных стекол обусловлена главным образом двумя структурными параметрами: степенью связности кремнекислородного каркаса и прочностью химических связей компонентов, входящих в состав стекла, с кислородом.

Вязкость исследовали на ротационном вискозиметре в температурном интервале $1260\text{--}1020\text{ }^\circ\text{C}$ через каждые $20\text{ }^\circ\text{C}$. Зависимость вязкости от

температуры характеризуется постепенным ее повышением с понижением температуры и колеблется в пределах 30÷200 Па·с.

Изменение вязкости стекол в зависимости от химического состава дает некоторые основания для суждения об их структуре. Структура и вязкость изучаемых стекол в первую очередь определяется концентрацией SiO_2 . Так, для стекла с содержанием 53,72 мол.% SiO_2 f_{Si} равен 0,314, которому соответствует дискретный сдвоенный тетраэдр $[\text{SiO}_{1/2+3/1}]^{3-}$, а стекло с 57,47 мол.% SiO_2 имеет величину f_{Si} 0,358, и, очевидно, в стекле сосуществуют тетраэдры $[\text{SiO}_{3/2+1/1}]^{1-}$ непрерывные в двух измерениях и тетраэдры $[\text{SiO}_{2/2+2/1}]^{2-}$ непрерывные в одном измерении.

Значительное различие вязкости стекол свидетельствует в пользу того, что катионы металлов оказывают различное поляризующее действие на анионный кислород, который имеет различную прочность единичной связи Me-O . При введении в состав силикатных стекол модифицирующих катионов увеличивается количество немостиковых связей кремния в кремнеалюмокислородных полиэдрах и имеет место дробление кремнекислородного каркаса стекла, о чем свидетельствует изменение коэффициента связности f_{Si} .

Так для стекла, содержащего 1 мол.% Fe_2O_3 , f_{Si} равен 0,342, а стеклу с 1,62 мол.% Fe_2O_3 соответствует величина f_{Si} 0,314. При этом вязкостные характеристики стекла с 1 мол.% Fe_2O_3 выше, так как дробление кремнекислородного каркаса приводит к снижению вязкости.

Кроме этого, химическая связь в цепи Si-O-Me зависит от поляризующей способности катиона металла. Чем выше сила поля катиона, тем в большей степени он поляризует кислород и ослабляет связь Si-O-Me . Энергия химической связи катиона-модификатора с кислородом значительно ниже таковой стеклообразующего иона с кислородом. Так, прочность связи Si-O составляет 443 КДж/г-атом, а Na-O , K-O , Mg-O , Ca-O – 83,7; 55,97; 113,04; 133,9 КДж/г-атом соответственно, что разупрочняет структуру расплава и делает его более подвижным (текучим). В общем случае атомы и ионы, которые образуют кислородные связи Me-O слабее, чем связи Si-O , вызывают снижение вязкости. Однако здесь могут быть исключения в зависимости от координационного состояния металла и его роли в структуре стекла.

Известно, что все ионы алюминия находятся в четвертной координации, если отношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1$. В составах исследуемых стекол это отношение гораздо больше единицы и составляет 6,59–24,75. При этом ио-

ны алюминия с кремнием и кислородом образуют единый кремнеалюмокислородный каркас, а вязкость с увеличением отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ увеличивается.

Марганецсодержащие стекла имеют мало отличающиеся значения коэффициента f_{Si} . Однако стекло с 0,73 мол.% MnO_2 имеет меньшую вязкость по сравнению с остальными марганцесодержащими составами. Это можно объяснить тем, что оно не содержит оксида магния, повышающего вязкость, но содержит оксид железа, который снижает вязкость.

Поэтому о валентном и координационном состоянии железа и марганца в исследуемых стеклах по данным вязкости трудно судить. Очевидно, в расплавах сосуществуют ионы двух и трехвалентного марганца и железа, выполняющие роль модификаторов в структуре стекла.